

Help

Logout

Main Menu Search Form Result Set Show S Numbers Edit S Numbers

First Hit

Previous Document

Next Document

Full Title Citation Front Review Classification Date Reference Claims INFO

## Document Number 9

Entry 14 of 18

File: DWPI

Oct 7, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-76049D

DERWENT-WEEK: 198142

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Increasing the strength of paper, cardboard and box board - by applying an aq. soln. of copolymer of acrylonitrile!, acrylamide! and (meth)acrylic ! acid  
 INVENTOR: BEHN, R; HOPPE, L ; HUHN, H ; SZABLIKOWS, K

## PRIORITY-DATA:

1980DE-3012002

March 28, 1980

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 36993 A	October 7, 1981	G	017	N/A
DE 3012002 A	October 8, 1981	N/A	000	N/A
DE 3161211 G	November 24, 1983	N/A	000	N/A
EP 36993 B	October 19, 1983	G	000	N/A
JP 56148995 A	November 18, 1981	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): D21H 1/28; D21H 3/38

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 36993A

## BASIC-ABSTRACT:

The strength of paper, cardboard and box-board is improved by treating the surface with an aq. soln. of a copolymer of 0.1-10 wt.% acrylonitrile, 30-70 wt.% acrylamide and 30-60 wt.% (meth)acrylic acid, which may be at least partially in the form of their ammonium salts. Pref. copolymer is 0.1-7 wt.% acrylonitrile, 35-65 wt.% acrylamide and 30-60 wt.% (meth)acrylic acid or ammonium salt of this. The copolymer is applied e.g. as a 0.5-40 wt.% soln., pref. in the form of a sprayed foam emulsion, in an amt. of 0.5-25 g copolymer per so. m. treated surface.

The copolymers can be used to increase the strength of paper, cardboard, boxboard, etc. used in the prodn. of corrugated board, boxes and containers, etc. Use of water-soluble copolymer avoids use of organic solvents which are expensive and hazardous to use, and require the use of expensive recovery plant. The paper, etc. need not be dried extensively before coating. No alkali(ne earth) salts are used in the process, so that effluent water problems do not occur.

ABSTRACTED-PUB-NO:

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81101918.1

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: D 21 H 3/38

22 Anmeldetag: 16.03.81

30 Priorität: 28.03.80 DE 3012002

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.10.81 Patentblatt 81/40

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR LI NL

71 Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft  
Postfach  
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: Behn, Rudolf  
Rembrandtwinkel 8  
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: Hoppe, Lutz, Dr.  
Am Badeteich 8  
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: Szablikowski, Klaus, Dr.  
Claudiusstrasse 5  
D-3030 Walsrode(DE)

72 Erfinder: Huhn, Helmut, Dr.  
Nordsunderberg 13  
D-3030 Walsrode(DE)

74 Vertreter: Kutzenberger, Helga, Dr. et al.  
c/o Bayer AG Zentralbereich Patente Marken und  
Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

54 Verfahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton.

57 Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Papier- oder  
Pappmaterialien, indem man die Oberfläche dieser Materia-  
lien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten aus  
Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt.

EP 0 036 993 A1



Str/Kü

## Verfahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Verstärkung von Papier- und Pappmaterialien mit wässrigen Lösungen von Copolymeren aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure.

- 5 Bahnen aus Wellpappe, Behälter oder Schachteln aus Wellpappe, Schachteln aus Pappmaterialien oder anderen Arten von Papier oder Pappmaterialien haben keine ausreichende Festigkeit, insbesondere Wasserfestigkeit, die für viele Einsatzzwecke gefordert wird.
- 10 Bei der Herstellung von Verstärkungspappmaterialien ist es bereits bekannt, zur Verbesserung der Wasserfestigkeit das gewellte Pappmaterial in Bahnenform in eine Polycarbonatlösung einzutauchen, um das gewellte Pappmaterial zu imprägnieren oder beschichten.
- 15 Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das Polycarbonat nun schwierig in Methylenchlorid oder Ethylenchlorid aufzulösen ist.

Nach der US PS 3 479 213 werden zum Verstärken von Papier oder Wellpappe Lösungen von verschiedenen, insbesondere thermoplastischen Harzen wie Polystyrolen in Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen verwendet  
5 wie z.B. Xylol und weiteren Lösungsmitteln, die in ganz bestimmten Verhältnissen eingesetzt werden müssen. Die Rückgewinnung der Lösungsmittel ist schwierig und aufwendig. Außerdem ist Xylol leicht brennbar. Für kontinuierliche Arbeitsweisen eignen sich daher solche  
10 Systeme nicht.

In der DAS 2 345 982 werden Polymerisate auf Basis Styrol, Acrylnitril, Butadien und Acrylat in einem Halogenkohlenwasserstoff gelöst und Papier- oder Pappmaterialien zur Verstärkung mit dieser Lösung be-  
15 handelt. Ein großer nachteil dieses Verfahren ist, daß die Produkte in organischen Lösungsmitteln gelöst werden müssen, deren physiologische Wirkungen nicht ganz unbedenklich sind.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung der wasserun-  
20 löslichen Substanzen ist, daß das Papiermaterial vor der Behandlung auf einen Wassergehalt von unter 5 % getrocknet werden muß, um ein Diffundieren der organischen Lösungen in das Papier zu erreichen. Diese Trocknung verbietet sich schon aus wirtschaftlichen  
25 Gründen.

Weiter ist aus der DAS 1 182 047 bekannt, daß wasserlösliche Copolymerisate, bestehend aus 55 bis 94 Gew.-% Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und 45 bis 6 Gew.-% Estern ungesättigter Carbonsäuren mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen enthaltenen Alkoholen, zur Verbesserung der Fettundurchlässigkeit und zur Erhöhung der Beständigkeit gegen lösungsmittelhaltige Lacke und Paraffinschmelzen von Papieren eingesetzt werden können. Für viele Einsatzgebiete reicht die Festigkeit des so imprägnierten Papiermaterials aber nicht aus.

Dies gilt auch für das Papier, das gemäß der DOS 2 741 753 mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von Copolymerisaten aus (Meth)acrylsäure, Acrylnitril und/oder Acrylamid und gegebenenfalls (Meth)acrylsäureestern imprägniert wird.

Überraschenderweise gelingt es nun, die Festigkeit von Papiermaterialien noch entscheidend zu verbessern, wenn man die Oberfläche der Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt. Da keine Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Ca- oder Mg Salze, der Copolymeren, eingesetzt werden müssen, gelingt es außerdem, Abwasserprobleme zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier-, Pappe- und

Kartonmaterialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten von (Meth)acrylsäurederivaten und ggf. üblichen Zuschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Copolymerisate aus

- 5    1)    0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise            0,1 - 7 Gew.-%  
         Acrylnitril
- 2)    30 - 70 Gew.-%, vorzugsweise            35 - 65 Gew.-%  
         Acrylamid und
- 10    3)    30 - 60 Gew.-%, vorzugsweise            35 - 60 Gew.-%  
         Acrylsäure und/oder Methacryl-  
         säure, die gegebenenfalls ganz oder  
         teilweise in Form ihres Ammoniumsalzes  
         vorliegen können,

einsetzt, wobei die Summe aus 1) - 3) 100 Gew.-% ergeben  
15 muß.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten  
Co-polymerisatlösung kann durch bekannte Hydrolyse-  
Reaktionen des Polyacrylnitrils in Wasser bei er-  
höhten Temperaturen erfolgen. Die Herstellung dieser  
20 wasserlöslichen Co-polymerisate aus wasserunlöslichen  
Polyacrylnitril durch Hydrolyse, wird in der DTPS  
1 207 086 und in der DTPS 2031 972 beschrieben.

Die erfindungsgemäße wäßrige Lösung soll 0,5 - 40  
Gew.-%, vorzugsweise 3 - 30 Gew.-% des Copolymeren  
25 enthalten.

Außerdem werden vorzugsweise die verschiedenen, in der  
Papierindustrie üblichen Additive in die erfindungsge-  
mäß zu verwendende Co-polymerlösung eingearbeitet.

Zu nennen ist die Zugabe von Stärke- und Carboxymethyl-cellulose Produkten, die eine Verminderung der Staubbildung oder eine verbesserte Filmbildung auf der Oberfläche des Papiers oder des Pappmaterials bewirken können. Weiterhin können auch bei Bedarf Farbstoffe und Pigmente, sowie Füllstoffe, z.B. Kaolin, Kreide und Titandioxid, je nach individuellem Verwendungszweck in die Harzlösung eindispersiert werden.

- 10 Soll z.B. die Naßfestigkeit eines Papiers oder Pappmaterials erhöht werden, so können ebenfalls kationenaktive Naßfestmittel in die Harzlösung eingebracht werden. Auch kann durch Zugabe von geringen Mengen Vernetzungsmittel (z.B. Formaldehyd und Epichlorhydrin)
- 15 eine erhöhte Wasserundurchlässigkeit nach dem Trocknen des Papiers und Pappenmaterials erreicht werden.

- Schließlich können auch in die Harzlösung geeignete kationenaktive Verbindungen, die mit den Acrylsäuregruppen der Harzlösung keine Unverträglichkeit hervorrufen, eingebracht werden, um bei z.B. dichteren Papiersorten ein noch besseres Aufziehen auf die anionenaktiv geladene Faseroberfläche und Bindung an diese zu erreichen. Zu nennen sind quarternäre Ammoniumverbindungen wie z.B. 3-Chlor-2-Hydroxypropyl-
- 25 Trimethyl-Ammoniumchlorid, modifizierte Polyamidoamine oder auch wasserlösliche Polyacrylamide.

Für Papierlagen und Wellbahnen, wie Materialien zur Herstellung von Wellpappe und anderen entsprechenden Papier- und Pappmaterialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, ist eine Vortrocknung unter einem Restfeuchtigkeitsgehalt von 10 % nicht erforderlich.

In der Papierindustrie, z.B. bei der Herstellung von Wellstoffpapieren, erfolgt die Oberflächenbehandlung vorzugsweise durch Aufsprühung von Lösungen auf die Oberfläche des noch nassen Papiervlieses auf dem Papiermaschinensieb, bei modernen und größeren Papiermaschinen, überwiegend über eine Oberflächenleimpresse in der Trockenpartie.

Die wäßrige Polymerlösung wird vorzugsweise auf beiden Seiten der Papierbahn in Mengen von 0,5 - 25 g/m<sup>2</sup> Copolymerisat aufgetragen.

Nach der Oberflächenveredelung der Papierbahn erfolgt eine übliche und umweltfreundliche Trocknung der Papierbahn in der Trockenpartie der Maschine bis auf eine Restfeuchtigkeit von 4 - 8 %.

Es ist auch möglich eine Schaumemulsion, die durch Einarbeiten von Luft (gegebenenfalls nach Zusatz von Schaumstabilisatoren) in die wäßrige Harzlösung erhalten wird, über Auftragsaggregate auf die Papierbahn oberflächlich aufzutragen. Geeignete Aggregate zum Auftragen von Schaum auf Papier-, Pappe oder



Kartonmaterialien sind u.a. die Leimpresse, Sprühdüsen, Walzen mit geeigneten Rakeln. Ein großer Vorteil des Schaumausträgers im Vergleich zum Lösungsauftrag ist die geringe Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes der Papierbahn, wodurch einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 30 % erreicht werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl auf Wellpapiermaterialien als auch auf anderen Arten von 10 Papier oder Pappmaterialien unterschiedlichster Flächengewichte anwendbar. Die wässrige Harzlösung dringt in das zu behandelnde Papier oder Pappmaterial ein, ohne daß irgendein Durchdringungsmittel erforderlich wäre, so daß das Material innerhalb einer sehr 15 kurzen Zeit ausreichend mit der wässrigen Harzlösung imprägniert ist und eine gute Festigkeit- und Wasserbeständigkeit aufweist.

Das erfindungsgemäß behandelte Material eignet sich auch gut für die Herstellung von Schachteln und Behälter. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können 20 auch für die Wellpappenherstellung verstärkte Kern- und/oder Decklagen kontinuierlich hergestellt und anschließend gewellt werden.

Beispiel 1

Auf einer Versuchsmaschine der Firma Jagenberg, Typ:  
Laboranlage, wird ein nicht oberflächenbehandelter  
Wellenstoff mit einem Flächengewicht von  $123 \text{ g/m}^2$   
5 mit einer Restfeuchte von 5 % und einer Arbeitsbreite  
von 30 cm und einer Geschwindigkeit von 4m/min durch  
ein Auftragsbad geführt, in dem ein 7 Gew.-%ige  
wäßrige Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus  
10 3 Gew.-% Acrylnitril, 47 Gew.-% Acrylsäure und 50  
Gew.-% Acrylamid enthalten ist.

Nach Abquetschung des beidseitig behandelten Wellen-  
stoffpapieres schließt sich eine Trocknung in einem  
Trockenkanal bei  $150^\circ\text{C}$  an. Das aufgewickelte und  
oberflächenbehandelte Papier hat eine Restfeuchtig-  
15 keit von 5 % und ein Flächengewicht von  $131 \text{ g/m}^2$ ,  
das einem Auftrag von  $7,5 \text{ g/m}^2$  beidseitig ent-  
spricht.

Beispiel 2

Es wird eine 7 gew.-%ige, wäßrige Copolymerisat.  
20 Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe eines  
Küchenmixers und durch Zusatz einer geringen Menge  
(1 %) eines üblichen Emulgators in die Schaumform  
überführt.

Der Schaum, der nach 30 sec. Rühren im Küchenmixer  
25 erhalten wird, ist über 15 Min. stabil und zeigt

eine Volumenzunahme von mindestens 20 % im Vergleich zu der 7 Gew.-%igen Copolymerisat-Lösung.

5 Dieser Schaum wird wie in Beispiel 1 angegeben auf Wellenstoffpapier beidseitig aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit  $132 \text{ g/m}^2$  und der Auftrag mit  $8,4 \text{ g/m}^2$  ermittelt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine verdünnte aufgeschlossene und auf  
10 7 Gew.-% eingestellte Maisstärkesuspension für die Oberflächenbeschichtung von Wellenstoffpapier analog Beispiel 1 benutzt. Die Restfeuchtigkeit nach dem Trocknungsvorgang des so mit Maisstärke behandelten Wellenstoffpapiers beträgt ebenfalls 5 %, das Flächen-  
15 gewicht wird mit  $133 \text{ g/m}^2$  ermittelt, das einem Auftrag von  $9,4 \text{ g/m}^2$  beidseitig entspricht.

Zur Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften werden folgende physikalische Daten nach angegebenen Standardmethoden ermittelt. Als 0-Probe wird der nicht  
20 behandelte Wellenstoff für die physikalischen Messungen herangezogen.

1. Messung des CMT-Wertes nach DIN 53 143 als wesentliche Meßgröße zur Bestimmung des Flachstauchwiderstandes an labormäßig gewellten Papieren.

2. Messung der Berstfestigkeit (Mullentest nach DIN 53141).

3. Die Bestimmung der Wasseraufnahme nach Cobb nach DIN 53132.

5 In Tabelle I sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt. In Tabelle II der Untersuchungen der Steifigkeit gemessen nach DIN 53121 enthalten.

Vergleichsbeispiel 2 (gemäß DAS 1 182 047, Beispiel 1)

10 Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine 7 gew.-%ige wäßrige Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus 80 Teilen Metacrylsäureamid und 20 Teilen Acrylsäureethylester mit einem K-Wert von 45, beidseitig wie im Beispiel 1 beschrieben, auf Wellenstoff aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit  $132 \text{ g/m}^2$  ermittelt. Der beidseitige Auftrag beträgt  $8,4 \text{ g/m}^2$ .

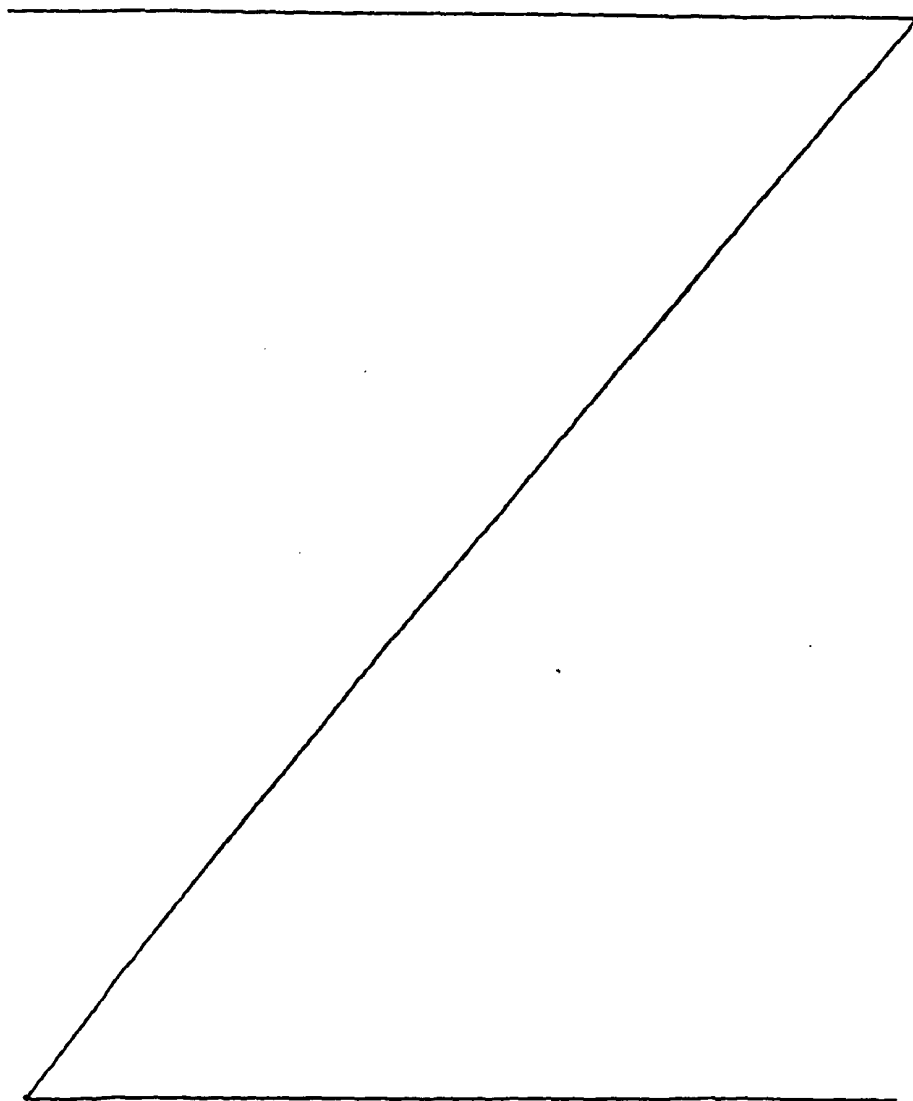
In den Tabelle I und II sind wieder die Untersuchungsergebnisse der physikalischen Messungen angegeben.

Vergleichsbeispiel 3 (gemäß DOS 27 41 753)

20 Es wurde ein Copolymerisat gemäß Beispiel 1 der DT-OS 2 741 753 mit Calciumhydroxid in das entsprechende Salz überführt. Eine 7 Gew.-%ige Copoly-

merisat-Salz-Lösung wird wie im Beispiel 1 auf Wellenstoff (Papier) beidseitig, aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit  $131 \text{ g/m}^2$  und der Auftrag mit  $7,5 \text{ g/m}^2$  ermittelt.

- 5 In den Tabellen I und II sind die physikalischen Werte des so behandelten Papiers eingetragen.



**Tabelle I**

Beispiel-Nr.	Flächengewicht des Papiers		CMT-Wert (N)	Berst- festigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Wasserauf- nahme nach Cobb 1 min. (g/m <sup>2</sup> )
	(g/m <sup>2</sup> ) unbehandelt	(g/m <sup>2</sup> ) nach der Ober- flächenbehandlung			
1	123	131	251	4,35	118 - 122
2	123	132	253	4,39	119 - 124
Vergleichsbei- spiel 1	123	133	190	3,68	140 - 144
Null-Probe (nicht behandeltes Papier)	123	-	159	3,10	188 - 194
Vergleichsbei- spiel 2	123	132	222	3,98	129 - 133
Vergleichsbei- spi 1 3	123	131	230	4,06	133 - 137

Tabelle II

WW 5198

Beispiel-Nr.	Flächengewicht des Papiers		Steifigkeit (mN · mm) längs	Steifigkeit (mN · mm) quer
	unbehandelt	nach Oberflächen- behandlung (g/m²)		
1	123	131	1180	495
2	123	132	1187	501
Vergleichsbeispiel 1	123	133	701	473
Null-Probe (nicht behandeltes Papier)	123	-	171	465
Vergleichsbeispiel 2	123	132	912	486
Vergleichsbeispiel 3	123	131	1014	488

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Papier-,  
Pappe- oder Kartonmaterialien indem man die Oberfläche  
dieser Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisa-  
5       ten von (Meth)-acrylsäurederivaten und ggf. üblichen Zu-  
schlagstoffen behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Copolymerisate aus
- 1)    0,1 - 10 Gew.-% Acrylnitril  
2)    30 - 70 Gew.-% Acrylamid und  
10    3)   30 - 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacryl-  
säure, die gegebenenfalls ganz oder teilweise  
in Form ihres Ammoniumsalzes vorliegen können,  
wobei die Summe aus 1) - 3) immer 100 Gew.-% ergeben  
muß, eingesetzt.
- 15   2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein Copolymerisat aus 0,1 - 7 Gew.-% der Kom-  
ponente 1, 35 - 65 Gew.-% der Komponente 2, und  
30 - 60 Gew.-% der Komponente 3, verwendet wird.
- 20   3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,5 - 40 Gew.-%  
des Copolymerisats enthält.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Copolymerisat in Mengen von 0,5 -  
25 g/m<sup>2</sup> aufgetragen wird.



- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Polymersatlösung aufgesprüht oder in Form einer Schaumemulsion auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0036993

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1918

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>FR - A - 2 108 635 (NITTO KAGAKU KOGYO et MITSUBISHI RAYON)</p> <p>* Patentansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 1-34; Seite 4, Zeile 34 bis Seite 5, Zeile 37; Beispiele 6,8 und 9 *</p> <p>--</p>	1	D 21 H 3/38
D	<p>DE - B - 2 741 753 (BASF)</p> <p>* Patentanspruch 1; Spalte 3, Zeilen 42-54 *</p> <p>--</p>	1,3,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	<p>US - A - 2 999 038 (T.J. DRENNEN et al.)</p> <p>* Spalte 1, Zeilen 10-69; Spalte 2, Zeilen 50-69 *</p> <p>--</p>	1,3	D 21 D 3/00 D 21 H 3/38
	<p>DE - A - 2 164 902 (C. FREUDENBERG)</p> <p>* Patentansprüche 1,3 *</p> <p>-----</p>	5	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<p>X</p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: mündliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		19.06.1981	NESTBY